



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 08071427

(43)Date of publication of application: 19.03.1996

(51)Int.Cl.

B01J 29/40
B01D 53/94

(21)Application number: 06195255

(22)Date of filing: 19.08.1994

(71)Applicant:

(72)Inventor:

HONDA MOTOR CO LTD
FUJISAWA YOSHIKAZU
TERADA KAZUHIDE
SATO NAOHIRO
NAKA TAKAHIRO
FUKUDA KAORU
ENDO TETSUO

(30)Priority

Priority number: 06145949 Priority date: 28.06.1994 Priority country: J P

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst having superior high-temp. durability.

CONSTITUTION: A catalyst 11 made of a mixture of a crystalline aluminosilicate with a catalytic element is carried on a honeycomb body 2. The crystalline aluminosilicate has an irregular crystal structure formed by lacking part of the constituent elements of a crystalline aluminosilicate having a regular crystal structure and the single lattice volume (V_1) of the irregular crystal structure calculated from the crystal lattice constant by an X-ray diffraction method is made smaller than the single lattice volume (V_1) of the regular crystal structure calculated from the crystal lattice constant by an X-ray diffraction method ($V_1 < V_2$). The crystalline aluminosilicate of the catalyst 11 withstands 1,000° C and has function to adsorb hydrocarbons at low temp. as well as superior heat resistance. The catalytic element consists of Al_2O_3 particles and Pd carried on the particles.



LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8-71427

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 29/40

Z A B A

B 0 1 D 53/94

B 0 1 D 53/36 1 0 3 Z

審査請求

有

請求項の数 7

O L

(全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願平 6-195255

(22) 出願日 平成6年(1994)8月19日

(31) 優先権主張番号 特願平 6-145949

(32) 優先日 平 6 (1 9 9 4) 6 月 2 8 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 藤澤 義和

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社

本田技術研究所内

(72) 発明者 寺田 一秀

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社

本田技術研究所内

(72) 発明者 佐藤 尚宏

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社

本田技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 落合 健 (外1名)

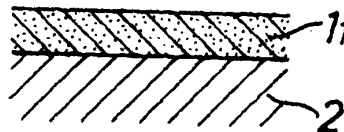
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【目的】 優れた高温耐久性を有する排気ガス浄化用触媒を提供する。

【構成】 触媒 1₁ は、結晶性アルミノケイ酸塩と触媒素子との混合物よりなり、ハニカム体 2 に担持される。結晶性アルミノケイ酸塩は、正則結晶構造を備えた結晶性アルミノケイ酸塩における構成元素の一部が欠如した変則結晶構造を有すると共に、その変則結晶構造における X 線回折法による結晶格子定数から求められた単一格子体積 V₁ を、正則結晶構造における X 線回折法による結晶格子定数から求められた単一格子体積 V₂ よりも小 (V₁ < V₂) に設定される。このような結晶性アルミノケイ酸塩は、その耐熱温度が 1000℃ であって優れた耐熱性を有すると共に低温の H₂C を吸着する機能を有する。触媒素子は Al₂O₃ 粒子とそれに担持された Pd とよりなる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶性アルミノケイ酸塩と触媒素子との混合物より構成され、前記結晶性アルミノケイ酸塩は、正則結晶構造を備えた結晶性アルミノケイ酸塩における構成元素の一部が欠如した変則結晶構造を有すると共に、その変則結晶構造における X 線回折法による結晶格子定数から求められた単一格子体積 V_1 を、前記正則結晶構造における X 線回折法による結晶格子定数から求められた単一格子体積 V_2 よりも小 ($V_1 < V_2$) に設定され、前記触媒素子は、セラミックス製担体と、その担体に担持された触媒用金属および触媒用金属酸化物の少なくとも一方とよりなり、前記触媒用金属および金属酸化物を構成する金属は周期表第 I b 族、周期表第 VII a 族、鉄族および白金族の少なくとも 1 つの族から選択される少なくとも一種の金属であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 2】 結晶性アルミノケイ酸塩よりなる少なくとも 1 つの層と、触媒素子よりなる少なくとも 1 つの層とから多層構造に構成され、前記結晶性アルミノケイ酸塩は、正則結晶構造を備えた結晶性アルミノケイ酸塩における構成元素の一部が欠如した変則結晶構造を有すると共に、その変則結晶構造における X 線回折法による結晶格子定数から求められた単一格子体積 V_1 を、前記正則結晶構造における X 線回折法による結晶格子定数から求められた単一格子体積 V_2 よりも小 ($V_1 < V_2$) に設定され、前記触媒素子は、セラミックス製担体と、その担体に担持された触媒用金属および触媒用金属酸化物の少なくとも一方とよりなり、前記触媒用金属および金属酸化物を構成する金属は周期表第 I b 族、周期表第 VII a 族、鉄族および白金族の少なくとも 1 つの族から選択される少なくとも一種の金属であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項 3】 上層が前記触媒素子よりなり、下層が前記結晶性アルミノケイ酸塩よりなる、請求項 2 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 4】 上層が前記結晶性アルミノケイ酸塩よりなり、下層が前記触媒素子よりなる、請求項 2 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 5】 前記変則結晶構造における前記単一格子体積 V_1 が $V_1 \leq 5373 \text{ \AA}^3$ である、請求項 1, 2, 3 または 4 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 6】 アルカリ金属から選択される一種以上の金属またはアルカリ土類金属から選択される一種以上の金属の少なくとも一方の金属を含有し、その金属の含有率 C_1 が $C_1 \leq 450 \text{ ppm}$ である、請求項 1, 2, 3, 4 または 5 記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項 7】 前記触媒素子は微細粒状をなし、その粒径は $0.05 \mu\text{m}$ 以上、 $50 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1, 2, 3, 4, 5 または 6 記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は排気ガス浄化用触媒、特に、結晶性アルミノケイ酸塩と触媒素子とより構成される触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、エンジン始動直後の低温排気ガス中に存する HC の浄化率向上を狙って、排気系の排気ガス浄化用触媒よりも上流側に、ゼオライトを有する HC 用吸着器を配設した排気ガス浄化装置が知られている (特開平 2-75327 号公報参照)。また酸素過剰状態にある希薄混合気の燃焼に伴う NO_x の浄化率向上を狙って、Cu 等の金属をゼオライトにイオン交換法により担持させたゼオライト触媒も公知である (特開昭 63-283727 号公報参照)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 エンジンにおける排気ガス浄化用触媒の構成要素には $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ の耐熱性が要求されるが、従来の装置および触媒におけるゼオライトはその耐熱温度が 700°C 程度であるため、吸着器および触媒の高温耐久性が乏しく、短時間のうちに性能劣化を招く、という問題があった。また従来の装置は、排気ガス浄化用触媒と吸着器とを必要とするので、装置の構成が煩雑化する、といった問題もある。

【0004】 本発明は前記に鑑み、エンジン始動直後における低温排気ガス中の HC を吸着する機能を備え、また排気ガスによる触媒素子の温度上昇に伴い吸着した HC および新たな HC を直ちに浄化することができ、その上、酸素過剰状態にある希薄混合気の燃焼に伴う NO_x をも浄化することのできる、高温耐久性に優れると共に構成の簡素化を達成された前記排気ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る排気ガス浄化用触媒は、結晶性アルミノケイ酸塩と触媒素子との混合物より構成され、前記結晶性アルミノケイ酸塩は、正則結晶構造を備えた結晶性アルミノケイ酸塩における構成元素の一部が欠如した変則結晶構造を有すると共に、その変則結晶構造における X 線回折法による結晶格子定数から求められた単一格子体積 V_1 を、前記正則結晶構造における X 線回折法による結晶格子定数から求められた単一格子体積 V_2 よりも小 ($V_1 < V_2$) に設定され、前記触媒素子は、セラミックス製担体と、その担体に担持された触媒用金属および触媒用金属酸化物の少なくとも一方とよりなり、前記触媒用金属および金属酸化物を構成する金属は周期表第 I b 族、周期表第 VII a 族、鉄族および白金族の少なくとも 1 つの族から選択される少なくとも一種の金属であることを特徴とする。

【0006】 本発明に係る排気ガス浄化用触媒は、触媒素子と触媒用金属とを有する。

媒素子よりなる少なくとも1つの層とから多層構造に構成され、前記結晶性アルミノケイ酸塩は、正則結晶構造を備えた結晶性アルミノケイ酸塩における構成元素の一部が欠如した変則結晶構造を有すると共に、その変則結晶構造におけるX線回折法による結晶格子定数から求められた単一格子体積 V_1 を、前記正則結晶構造におけるX線回折法による結晶格子定数から求められた単一格子体積 V_2 よりも小($V_1 < V_2$)に設定され、前記触媒素子は、セラミックス製担体と、その担体に担持された触媒用金属および触媒用金属酸化物の少なくとも一方とよりなり、前記触媒用金属および金属酸化物を構成する金属は周期表第Ib族、周期表第VIIa族、鉄族および白金族の少なくとも1つの族から選択される少なくとも一種の金属であることを特徴とする。

【0007】

【作用】結晶性アルミノケイ酸塩に、前記のように変則的な結晶構造を具備させると、耐熱温度が900~1000℃に上昇し、これを用いた触媒は優れた高温耐久性を発揮する。

【0008】また前記結晶性アルミノケイ酸塩は高活性化されているので、エンジン始動直後における低温排気ガス中のHCを高捕集率で吸着する機能を備えている。そして、排気ガスの温度上昇に伴い、吸着したHCを放出するので、そのHCおよび新たなHCは、昇温した触媒素子によって直ちに浄化される。その上、前記結晶性アルミノケイ酸塩を用いた触媒は、酸素過剰状態にある希薄混合気の燃焼に伴う NO_x に対しても浄化能を発揮する。

【0009】この場合、触媒用金属等を結晶性アルミノケイ酸塩に直接担持させると、その触媒用金属等の多くが微細孔内に存することになるため、微細孔内の活性化雰囲気中で触媒用金属等が焼結して触媒の熱劣化を招くおそれがあるが、前記のように触媒用金属等をセラミックス製担体に担持させて結晶性アルミノケイ酸塩と混合するか、またはそれと積層構造にすると、前記熱劣化の問題を回避することができる。

【0010】また結晶性アルミノケイ酸塩と触媒素子とは混合または積層状態で存在するので、従来装置に比べて構成が簡素化されている。

【0011】

【実施例】図1は低活性なアルミノケイ酸塩としての低活性ZSM-5ゼオライトが持つ正則ZSM-5型結晶構造の一例を示す。この結晶構造においては、10個の酸素からなる酸素環に、Siならびに周期律表第IIa族および/または第IIb族に属する元素E(例えば、B、Al、Sc、Ga、Y、In等)が結合している。

【0012】このような結晶構造を有する低活性ZSM-5ゼオライトに活性化処理を施して元素Eを除去すると、図2に示すように、酸素環の周囲に在るケイ素環が、元素Eが欠如した空孔を埋めるべく収縮する。それ

に伴いSi-O-Si結合角が図1の α から β へと拡大し($\beta > \alpha$)、その結果酸素環も収縮する。

【0013】このような現象が発生することから、本発明における結晶性アルミノケイ酸塩である高活性ZSM-5ゼオライトは変則ZSM-5型結晶構造(図2)を備え、また酸素環およびケイ素環の収縮に伴い、X線回折による格子定数a、b、cの積 $a \times b \times c$ として求められた単一格子体積 V_1 が、正則ZSM-5型結晶構造における同様の単一格子体積 V_2 に比べて縮小される(即ち、 $V_1 < V_2$)。

【0014】前記酸素環の収縮は、その環内部の表面エネルギーを高めるので、活性化処理後のZSM-5ゼオライトは高活性化され、また耐熱性も向上する。

【0015】変則ZSM-5型結晶構造における単一格子体積 V_1 は $V_1 \leq 5373 \text{ \AA}^3$ であることが望ましい。 $V_1 > 5373 \text{ \AA}^3$ になると、高活性ZSM-5ゼオライトの活性が低下傾向となる。

【0016】低活性ZSM-5ゼオライトは、その合成原料に起因して、アルカリ金属から選択される一種以上の金属、例えばNa、K、またはアルカリ土類金属から選択される一種以上の金属、例えばCa、Mgの少なくとも一方の金属を含有している。高活性ZSM-5ゼオライトにおいては、活性向上のため、その金属の含有率 C_1 は $C_1 \leq 450 \text{ ppm}$ であることが望ましい。

【0017】また低活性ZSM-5ゼオライトは、その耐熱性に悪影響を与えるFe、Cu、NiまたはCrの少なくとも一種である不純物を含有することがあり、この場合、その不純物の含有率 C_2 は、耐熱性向上のために $C_2 \leq 200 \text{ ppm}$ であることが望ましい。

【0018】前記活性化処理としては、低活性ZSM-5ゼオライトに酸処理、スチーム処理または沸騰水処理の少なくとも一つの処理を施す、といった方法が採用される。この活性化処理中にNa等のアルカリ金属、Ca等のアルカリ土類金属、Fe等の不純物を前記含有率 C_1 、 C_2 に収まるように除去することができる。またアルカリ金属、アルカリ土類金属の除去は水素との置換によるものであるから、高活性ZSM-5ゼオライトの細孔内における吸着活性サイトが増加し、またその増加は細孔内全体に均一に生じるので、高活性ZSM-5ゼオライトの吸着能が向上する。

【0019】酸処理としては、0.5~5NのHCl溶液を70~90℃に昇温し、そのHCl溶液中に低活性ZSM-5ゼオライトを5~20時間浸漬する、といった方法が採用される。

【0020】また沸騰水処理としては、低活性ZSM-5ゼオライトに含水処理を施し、その含水状態の低活性ZSM-5ゼオライト周りの雰囲気温度を550~600℃まで昇温し、その高温雰囲気下に4時間程度保持する、といった方法が採用される。

【0021】さらにスチーム処理としては、低活性ZSM-

M-5ゼオライトを、10%程度の水分を含む600～900℃の雰囲気下に10～20時間保持する、といった方法が採用される。

【0022】これら酸処理、沸騰水処理およびスチーム処理は、単独または2以上を組合わせて適用され、また必要に応じて繰返される。

【0023】次に具体例について説明する。

【0024】A. 高活性ZSM-5ゼオライトについて
表1は、低活性ZSM-5ゼオライトおよびそれから得られた高活性ZSM-5ゼオライトの例1～5に関する*10

*結晶格子定数 a 、 b 、 c および単一格子体積 V_1 、 V_2 をそれぞれ示し、また表2は、低活性ZSM-5ゼオライトの例1～5に対する活性化処理条件を示し、さらに表3は、低活性ZSM-5ゼオライトおよび高活性ZSM-5ゼオライトの例1～5におけるアルカリ金属Naの含有量 C_1 、不純物Feの含有量 C_2 および耐熱温度ならびに高活性ZSM-5ゼオライトの例1～5における $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比をそれぞれ示す。

【0025】

【表1】

例	低活性ZSM-5ゼオライト				高活性ZSM-5ゼオライト			
	結晶格子定数(Å)			単一格子 体積 V_1 (Å ³)	結晶格子定数(Å)			単一格子 体積 V_1 (Å ³)
	a	b	c		a	b	c	
1	20.083	19.939	13.420	5374	20.072	19.936	13.423	5371
2	20.087	19.944	13.420	5376	20.082	19.924	13.419	5369
3	20.090	19.939	13.418	5375	20.072	19.936	13.423	5371
4	20.083	19.939	13.420	5374	20.079	19.934	13.413	5369
5	20.087	19.944	13.420	5376	20.077	19.930	13.418	5369

【0026】

※ ※ 【表2】

例	活 性 化 処 理	
	処 理 法	条 件
1	酸 処 理	90℃、5N HCl、20h
2	酸 処 理	90℃、5N HCl、20h
3	酸 処 理	90℃、5N HCl、20h
4	1回目：酸処理	90℃、5N HCl、20h
	2回目：スチーム処理	10% H_2O 、600℃、20h
5	1回目：酸処理	90℃、5N HCl、20h
	2回目：スチーム処理	10% H_2O 、600℃、20h
	3回目：酸処理	90℃、5N HCl、20h

【0027】

【表3】

例	低活性ZSM-5ゼオライト			高活性ZSM-5ゼオライト			
	Na (ppm)	Fe (ppm)	耐熱温度 (℃)	Na (ppm)	Fe (ppm)	耐熱温度 (℃)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ モル比
1	3580	1651	725	113.4	57	1000	44
2	2685	1237	725	110.5	53	1000	52
3	3101	876	725	403.2	95	1000	85
4	3580	1651	725	112.5	56	1000	52
5	2685	1237	725	82.7	32	1000	63

図3は、Si固体NMR（核磁気共鳴）法で測定した、低活性および高活性ZSM-5ゼオライトの例1に関するSi化学シフト、 δ (ppm)を示す。高活性ZSM-5ゼオライトの例1のSi化学シフト、 δ_1 は $\delta_1 = -112.43$ ppmであり、また低活性ZSM-5ゼオ

ライトの例1のSi化学シフト、 δ_2 は $\delta_2 = -112.31$ である。
【0028】ここでジェイ・エム・トーマス(J. M. Thomas)の式、 α (または β) = $(-25.44 - \delta) / 0.5793$ から、低活性および高活性ZSM-5ゼオライトの例1におけるSi-O-Si結合角 α および β を求めたところ、 $\alpha = 149.96^\circ$ 、 $\beta = 150.16^\circ$ であり、したがって、 $\beta > \alpha$ であることが判明した。故に、両単一格子体積 V_1 、 V_2 の間には $V_1 < V_2$ の関係が成立する。この場合、除去された元素EはAlである。

【0029】低活性および高活性ZSM-5ゼオライトの例1～5の耐熱温度測定は以下に述べる方法で行われた。まず、各例1～5のBET比表面積、即ちイニシャルBET比表面積を測定し、次いで、各例1～5を10%の水分を含む空気雰囲気中で20時間昇温加熱し、その際、25℃毎に加熱後のBET比表面積を測定した。そして、加熱後のBET比表面積がイニシャルBET比表面積の95%を維持しているときの温度を各例1～5の耐熱温度とした。

【0030】このような方法で測定された高活性ZSM-5ゼオライトの例1～5における耐熱温度は1000℃であり、一方、同様の方法で測定された低活性ZSM-5ゼオライトの例1～5（ただし、例1と4および2と5は同じもの）における耐熱温度は725℃であって、275℃の向上が認められた。

【0031】B. 排気ガス浄化用触媒について

図4に示す単層構造の触媒1₁は、微細粒状高活性ZSM-5ゼオライトと、微細粒状触媒素子とを混合したもので、その触媒1₁はハニカム体2に担持される

【0032】触媒素子は、微細粒状セラミックス製担体と、その担体に担持された触媒用金属および触媒用金属酸化物の少なくとも一方とよりなる。セラミックス製担体としては化学的に活性な γ -Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、SiO₂、MgO、CeO₂等の微細粒が用いられる。また触媒用金属および触媒用金属酸化物における金属は、周期表第Ib族、周期表第VIIa族、鉄族および白金族の少なくとも一つの族から選択される少なくとも一種の金属が該当する。周期表第Ib族にはCu、Ag、Auが含まれ、また周期表第VIIa族にはMn、Te、Reが含まれ、さらに鉄族にはFe、Co、Niが含まれ、さらにまた白金族にはRu、Rh、Pd、Os、Ir、Ptが含まれる。必要に応じて、Ce、Ba、La、Y、Nd、Sm、Gd、Nb、Zr、Ni、Feおよびそれらの酸化物等の助触媒が併用される。

【0033】前記触媒1₁の製造に当っては、まず、例えば触媒用金属を溶解している溶液中にセラミックス製担体を投入し、その担体表面に触媒用金属を担持させて触媒素子を製造する。次いで、高活性ZSM-5ゼオライトと触媒素子とを混合してスラリー状混合物を調製し、そのスラリー状混合物中にハニカム体2を浸漬し、引上げた後ハニカム体2に付着したスラリー状混合物を乾燥して触媒1₁を得る。

【0034】図5に示す多層構造、図示例では二層構造の触媒1₂は、高活性ZSM-5ゼオライトよりなる少なくとも1つの層、つまり下層3₁と、前記同様の触媒素子よりなる少なくとも1つの層、つまり上層3₂とから構成され、その触媒1₂はハニカム体2に担持される。

【0035】このような触媒1₂の製造に当っては、まず、高活性ZSM-5ゼオライトを含むスラリー状物を調製し、そのスラリー状物中にハニカム体2を浸漬し、引上げた後ハニカム体2に付着したスラリー状物を乾燥して下

スラリー状物にハニカム体2を浸漬し、上げた後下層3₁に付着したスラリー状物を乾燥して上層3₂を形成する。上層3₂を高活性ZSM-5ゼオライトより構成し、下層3₁を触媒素子より構成する場合には、前記作業において、ハニカム体2の浸漬順序を前記と逆にすればよい。

【0036】前記触媒1₁、1₂において、触媒素子の粒径は、0.05 μ m以上、50 μ m以下である。粒径が0.05 μ m未満では、触媒素子の粒径が小さすぎるため排気ガスの流通性が悪化し、一方、50 μ mを超えるということは担体の粒径が大きくなることを意味するので、その担体の比表面積が小さくなって触媒用金属等の担持量が減少し、触媒活性が低下する。好ましくは、触媒素子の粒径は0.1 μ m以上、25 μ m以下であ *

＊る。

【0037】〔I〕高活性ZSM-5ゼオライトを用いたHC浄化用触媒について

表4は、実施例1、2および比較例1～6の触媒の構成を示す。表中、ゼオライトは高活性ZSM-5ゼオライトを、また低活性は低活性ZSM-5ゼオライトをそれぞれ意味する。助触媒としてはCeO₂、BaO、ZrO₂が用いられた。また実施例1、2および比較例1、3～6の触媒を担持するハニカム体としては、直径25mm、長さ60mmの円筒形をなし、300セル/in²のものが用いられた。

【0038】

【表4】

触 媒	高活性 Z S M-5 ゼオ ライトの種 類	ハニカム体における		触 媒 素 子 の 成 分 比					触媒素子 の 粒 径 (μm)
		担持量 (g/90t)		担 体	金 属			助触媒	
		ゼオライト	触媒素子		Al ₂ O ₃	Pd	Pt		
実施例 1	例 1	90	35	15	10	—	—	10	0.5～15
実施例 2	例 1	下層 90	上層 35	15	10	—	—	10	0.5～15
比較例 1	例 2	90	10	—	10	—	—	—	—
比較例 2	例 2	180	250	115	—	1.5	0.3	8.2	0.5～20
比較例 3	—	—	125	115	—	1.5	0.3	8.2	0.5～20
比較例 4	—	—	125	105	10	—	—	10	0.5～15
比較例 5	低活性	90	35	15	10	—	—	10	0.5～15
比較例 6	低活性	下層 90	上層 35	15	10	—	—	10	0.5～15

実施例1の触媒は、高活性ZSM-5ゼオライトと触媒素子との混合物より単層構造に構成され、また実施例2の触媒は、高活性ZSM-5ゼオライトよりなる下層と触媒素子よりなる上層とから二層構造に構成されている。比較例1の触媒は、高活性ZSM-5ゼオライトに触媒用金属をイオン交換法により担持させて構成され、また比較例3、4の触媒は触媒素子のみから構成され、さらに比較例5の触媒は、低活性ZSM-5ゼオライトと触媒素子との混合物より単層構造に構成され、さらにまた比較例6の触媒は、低活性ZSM-5ゼオライトよりなる下層と触媒素子よりなる上層とから二層構造に構成されている。

【0039】比較例2の触媒は、第1ハニカム体に担持された高活性ZSM-5ゼオライトと第2ハニカム体に担持された触媒素子とより構成され、第1ハニカム体は排気系の上流側に、また第2ハニカム体はその下流側にそれぞれ配設される。両ハニカム体間の間隔は5mmに設

定された。それらハニカム体は、長さが30mmであることを除いて、前記のものと同一構造を有する。

【0040】実施例1および比較例1～4の触媒について、それらの初期性能を調べるため、次のようなHC浄化テストを行い、各触媒によるHC浄化率を測定したところ、図6の結果を得た。

40 【0041】前記テストは、組成が、0.5体積% O₂、400ppm HC (C₃H₆)、500ppm NO、5000ppm CO、1.4体積% CO₂、1700ppm H₂、10体積% H₂Oおよび残部N₂であるテスト用ガスを、各ハニカム体（比較例2では第1、第2ハニカム体）内に空間速度 (S.V.) 20000h⁻¹で流通させると共にテスト用ガスの温度を50～350℃まで昇温速度3～15℃/secで昇温させ、この間のHC浄化率を測定することによって行われた。

50 【0042】図6において、線aが実施例1の触媒に、また線b～dが比較例1～4の触媒にそれぞれ対応する。

る。線fはガス温度を示す。図6より、線aで示す実施例1および線bで示す比較例1の両触媒は、ガス温度の低い領域から高い領域に亘って高いHC浄化率を有することが判る。これは、ガス温度の低い領域では高活性ZSM-5ゼオライトが高捕集率で低温のHCを吸着する機能を発揮し、またガス温度の高い領域では触媒素子が高いHC浄化能を発揮することに起因する。

【0043】線cで示す比較例2の触媒の場合、ガス温度の低い領域ではHC浄化率が高いが、ガス温度の高い領域では第2ハニカム体に担持された触媒素子の温度上昇が第1ハニカム体によって妨げられるためHC浄化率が低い。線d、eで示す比較例3、4の触媒は、ガス温度の低い領域においてHC吸着能を持たないので、HC浄化率が低い。

【0044】次に、実施例1、2および比較例1、3～6の触媒をエンジンの排気系に配設して、900℃の高温下に20時間保持し、その後、各触媒の耐久テスト後の性能を調べるため、前記同様のHC浄化テストを行い、各触媒によるHC浄化率を測定したところ、図7の結果を得た。

【0045】図7における各線と各触媒との関係は表5の通りである。線fは前記同様にガス温度を示す。

【0046】

【表5】

線	触 媒
a ₁	実施例1
g ₁	実施例2
b ₁	比較例1
e ₁	比較例3
d ₁	比較例4
h ₁	比較例5
k ₁	比較例6

図7より、線a₁、g₁で示す実施例1、2の触媒は線b₁、e₁、d₁、h₁、k₁で示す比較例1、3～6の触媒に比べて耐久テスト後のHC浄化率が高い。これ

は、実施例1、2における高活性ZSM-5ゼオライトの耐熱性が良好であることから、両触媒が優れた高温耐久性を有することに他ならない。特に、線g₁で示す実施例2の二層構造触媒の方が、線a₁で示す実施例1の単層構造触媒よりも高い触媒活性を備えている。

【0047】線b₁で示す比較例1の触媒の場合、前記耐久テストにおいて高活性ZSM-5ゼオライトが耐熱性を発揮するため、ガス温度の低い領域では高活性ZSM-5ゼオライトのHC吸着能を得て高いHC浄化率を示すが、前記耐久テストにおいて触媒用金属であるPdの焼結が発生していることに起因して、ガス温度の高い領域ではHC浄化率が低い。線d₁で示す比較例3の触媒の場合、もともと触媒用金属であるPt、Rhの担持量が少ない上に、前記耐久テストにより熱劣化しているため耐久テスト前に比べてHC浄化率が大幅に低下する。線e₁で示す比較例4の触媒の場合、前記耐久テストによる熱劣化の程度が比較的小さいため、HC浄化率の低下は小幅である。線h₁、k₁で示す比較例5、6の触媒の場合、前記耐熱テストによって低活性ZSM-5ゼオライトが熱劣化するため、HC浄化率が低い。

【0048】図8は、FTP LA-4モードにおけるエンジン（排気量2000cc）始動後の経過時間とHCの排出レベルとの関係を示す。図中、線m、a₂、d₂はエンジンから排出されるHC成分の変化を示し、線mが触媒を用いなかった場合に、線a₂が前記耐久テスト後の実施例1の触媒を用いた場合に、線d₂が前記耐久テスト後の比較例3の触媒を用いた場合にそれぞれ該当する。

【0049】図8から明らかなように、線a₂で示すように実施例1の触媒を用いると、線d₂で示す比較例3の触媒を用いた場合に比べて、HCの排出レベルを50%以上低減することができる。

【0050】〔II〕高活性ZSM-5ゼオライトを用いたNOx浄化用触媒について

表6は、実施例3～7および比較例7、8の触媒の構成を示す。表中、ゼオライトは、高活性ZSM-5ゼオライトを意味し、また低活性は低活性ZSM-5ゼオライトを意味する。各触媒を担持するハニカム体としては、前記同様に直径25mm、長さ60mmの円筒形をなし、3000セル/in²のものが用いられた。

【0051】

【表6】

触 媒	高活性 Z S M-5 ゼオ ライトの種 類	ハニカム体における 担持量 (g/177g)		触媒素子の成分比				触媒素子 の粒 径 (μm)
				担 体	金 属			
		ゼオライト	触媒素子		Al ₂ O ₃	Cu	Co	
実施例 3	例 1	90	18.5	15	3.5	—	—	0.5~20
実施例 4	例 1	90	19.5	15	—	4.5	—	0.5~20
実施例 5	例 1	90	18	15	—	—	3	0.5~20
実施例 6	例 1	下層 90	上層 18	15	—	—	3	0.5~20
実施例 7	例 1	上層 18	下層 90	15	—	—	3	0.5~20
比較例 7	低活性	90	3.5	—	3.5	—	—	0.5~20
比較例 8	低活性	90	18	15	—	—	3	0.5~20

実施例3～5の触媒は、高活性ZSM-5ゼオライトと触媒素子との混合物より単層構造に構成され、また実施例6の触媒は、高活性ZSM-5ゼオライトよりなる下層と触媒素子よりなる上層とから二層構造に構成され、さらに実施例7の触媒は、触媒素子よりなる下層と高活性ZSM-5ゼオライトよりなる上層とから二層構造に構成されている。

【0052】比較例7の触媒は、低活性ZSM-5ゼオライトに触媒用金属をイオン交換法により担持させて構成され、また比較例8の触媒は、低活性ZSM-5ゼオライトと触媒素子との混合物より単層構造に構成されている。

【0053】実施例5～7および比較例7、8の触媒について、それらの初期性能を調べるため、次のような希薄混合気の燃焼を想定したNO_x浄化テストを行い、各触媒におけるガス温度とNO_x浄化率との関係を調べたところ、図9の結果を得た。

【0054】前記テストは、組成が、10体積%O₂、800ppm HC (C₃H₈)、800ppm NO、0.1体積%CO、10体積%CO₂、500ppm H₂、10体積%H₂Oおよび残部N₂であるテスト用ガスを、各ハニカム体内に空間速度 (S. V.) 20000h⁻¹で流通させると共にテスト用ガスの温度を25～400℃まで昇温速度10～40℃/minで昇温させ、この間のNO_x浄化率を測定することによって行われた。

【0055】図9において、線n、o、uは実施例5、6、7の触媒にそれぞれ該当し、また線p、qは比較例7、8の触媒にそれぞれ該当する。図9から明らかなように、各触媒は比較的良好な初期性能を有する。

【0056】次に実施例3～7および比較例7、8の触媒をエンジンの排気系に配設して、700℃の高温下に20時間保持し、その後、各触媒の耐久テスト後の性能

を調べるため、前記同様のNO_x浄化テストを行い、各触媒によるNO_x浄化率を測定したところ、図10の結果を得た。

【0057】図10における各線と各触媒との関係は表7の通りである。

【0058】

【表7】

線	触 媒
r ₁	実施例3
s ₁	実施例4
n ₁	実施例5
o ₁	実施例6
u ₁	実施例7
p ₁	比較例7
q ₁	比較例8

図10から明らかなように、線r₁、s₁、n₁、o₁、u₁で示す実施例3～7の触媒は、線p₁、q₁で示す比較例7、8の触媒に比べて耐久テスト後のNO_x浄化率が高い。これは、実施例3～7における高活性ZSM-5ゼオライトの耐熱性が良好であることから、各触媒が優れた高温耐久性を有することに他ならない。また前記同様に、線o₁、u₁で示す実施例6、7の二層構造触媒は、線r₁等で示す実施例3等の単層構造触媒よりも高い触媒性能を有している。

例6, 7の触媒活性は殆ど同じである。

【0059】なお、触媒は、高活性ZSM-5ゼオライトよりなる層と触媒素子よりなる層を、例えば交互に積層する、というように、両層を2以上備えることもある。

【0060】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、エンジン始動直後から高いHC浄化能を発揮し、また酸素過剰状態にある希薄混合気の燃焼に伴うNO_xに対する浄化能も高く、さらに優れた高温耐久性を有すると共に構成の簡素化を達成された排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

【0061】請求項2記載の発明によれば、前記の場合よりも高い触媒活性を有する排気ガス浄化用触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】正則ZSM-5型結晶構造を示す説明図である。

【図2】変則ZSM-5型結晶構造を示す説明図である。

【図3】高活性および低活性ZSM-5ゼオライトに関

するSi化学シフトを示すグラフである。

【図4】単層構造の触媒を示す断面図である。

【図5】二層構造の触媒を示す断面図である。

【図6】各触媒の初期性能テストにおけるガス流通開始後の経過時間とHC浄化率との関係を示すグラフである。

【図7】各触媒の耐久テスト後におけるガス流通開始後の経過時間とHC浄化率との関係を示すグラフである。

【図8】FTP LA-4モードにおけるエンジン始動後の経過時間とHCの排出レベルとの関係を示すグラフである。

【図9】各触媒の初期性能テストにおけるガス温度とNO_x浄化率との関係を示すグラフである。

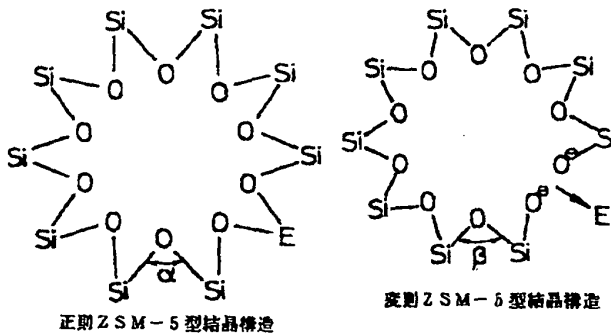
【図10】各触媒の耐久テスト後におけるガス温度とNO_x浄化率との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- | | |
|---------------------------------|-------|
| 1 ₁ , 1 ₂ | 触媒 |
| 2 | ハニカム体 |
| 3 ₁ | 下層 |
| 3 ₂ | 上層 |

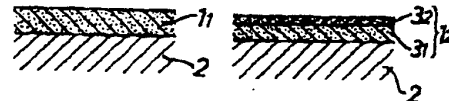
【図1】

【図2】



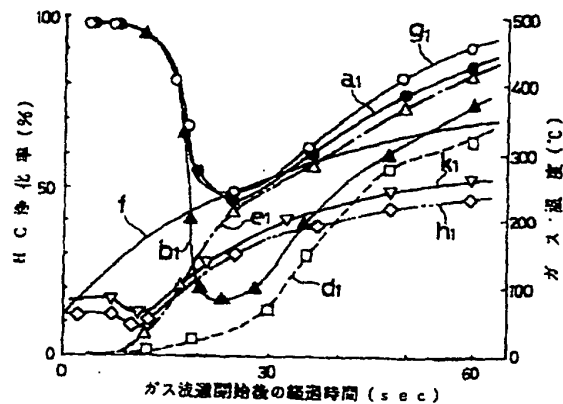
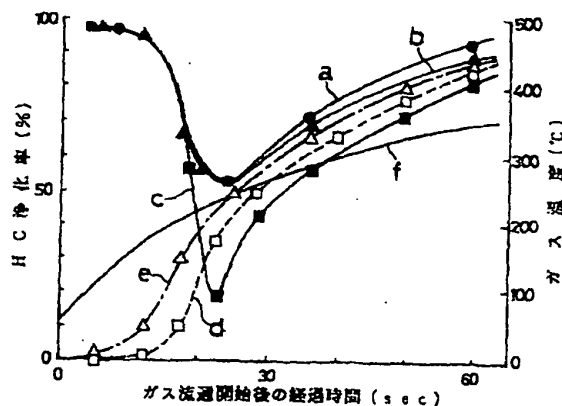
【図4】

【図5】

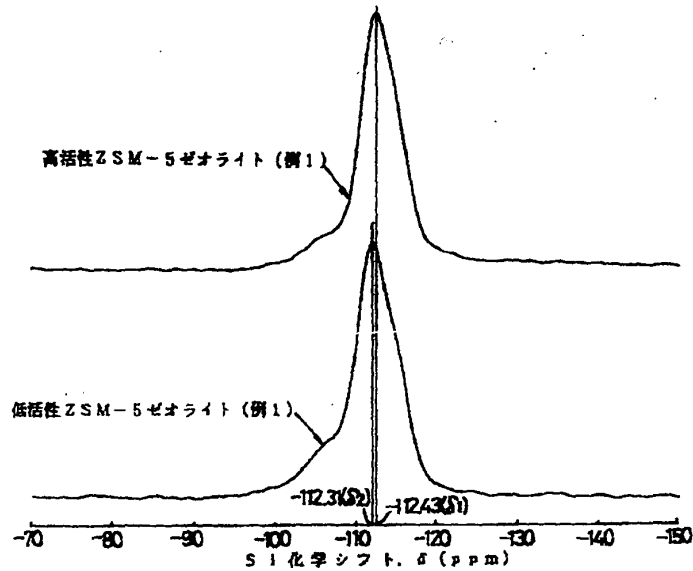


【図6】

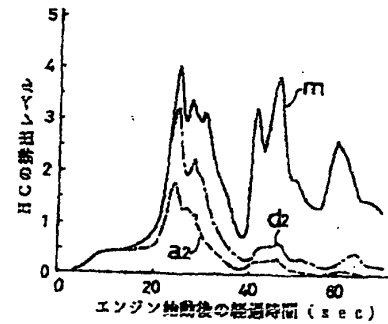
【図7】



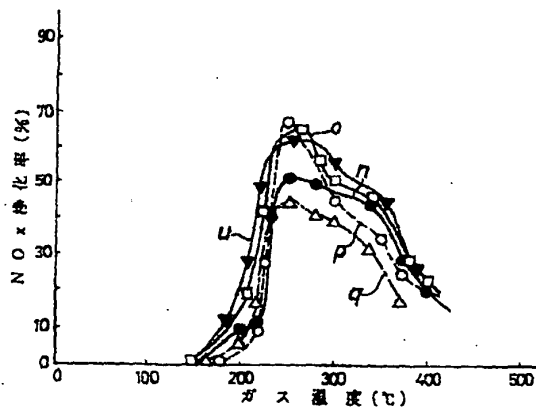
【図3】



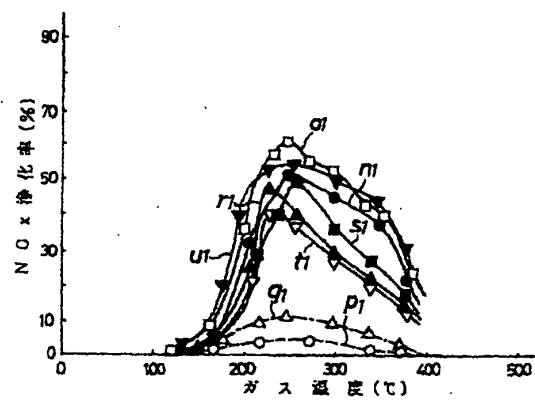
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 中 貴弘

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社
社本田技術研究所内

(72)発明者 福田 薫

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社
社本田技術研究所内

(72)発明者 遠藤 哲雄

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社
社本田技術研究所内